

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-242023

(43)Date of publication of application : 08.09.2000

(51)Int.CI. G03G 5/147
G03G 5/05
G03G 5/06

(21)Application number : 11-041666

(71)Applicant : MITSUBISHI CHEMICALS CORP

(22)Date of filing : 19.02.1999

(72)Inventor : SUZUKI SHINICHI
FUJII AKITERU

(54) ELECTROPHOTOGRAPHIC PHOTORECEPTOR

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain an electrophotographic photoreceptor excellent in mechanical properties and having enhanced chemical durability and light resistance without impairing photosensitive characteristics such as electrification ability and sensitivity, coatability, etc., by incorporating a wax having an ester group into the outermost layer of a photosensitive layer and using a compound having a butadiene skeleton as an electric charge transferring agent.

SOLUTION: This electrophotographic photoreceptor has a photosensitive layer and the outermost layer of the photosensitive layer contains a wax having an ester group. If the wax content is too low, the wax is not effective to improve mechanical characteristics. If the wax content is too high, the wax deteriorates electrical characteristics and makes the surface of a coating film rugged. When a surface layer is formed, the wax is dissolved in a coating fluid for the surface layer and the coating fluid is applied to form the objective photoreceptor. A compound having a butadiene skeleton used as an electric charge transferring agent in the photosensitive layer has an aromatic group at both ends of the butadiene skeleton and has a heteroatom in the molecule. A combination of two electric charge transferring agents may be used in consideration of combination with an electric charge generating layer, polarity, etc.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 24.01.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 14.12.2004

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C) 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-242023

(P2000-242023A)

(43)公開日 平成12年9月8日 (2000.9.8)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マ-ト ⁸ (参考)
G 0 3 G	5/147	5 0 4	G 0 3 G
	5/05	1 0 3	5/147
	5/06	3 1 3	5/05
			1 0 3 B
			5/06
			3 1 3

審査請求 未請求 請求項の数4 OL (全12頁)

(21)出願番号 特願平11-41666	(71)出願人 000005968 三菱化学株式会社 東京都千代田区丸の内二丁目5番2号
(22)出願日 平成11年2月19日 (1999.2.19)	(72)発明者 鈴木 慎一 神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地 三菱化学株式会社横浜総合研究所内
	(72)発明者 藤井 章照 神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地 三菱化学株式会社横浜総合研究所内
	(74)代理人 100103997 弁理士 長谷川 曜司 Fターム(参考) 2H068 AA04 AA14 AA20 BA13 BA60 BB64 FA03

(54)【発明の名称】 電子写真感光体

(57)【要約】

【課題】 電気特性を損なうことなく、耐久性の改善された電子写真感光体を提供する。

【解決手段】 導電性支持体上に少なくとも感光層を形成してなる電子写真感光体において、感光層の最外層にエスチル基を有するワックスを含有し、かつ、電荷輸送剤としてブタジエン骨格を有する化合物を使用することを特徴とする電子写真感光体。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 導電性支持体上に少なくとも感光層を形成してなる電子写真感光体において、感光層の最外層にエステル基を有するワックスを含有し、かつ、電荷輸送剤としてブタジエン骨格を有する化合物を使用することを特徴とする電子写真感光体。

【請求項2】 該ワックスの原料成分であるカルボン酸又はアルコールの少なくとも一方の炭素数が12以上のワックスである請求項1に記載の電子写真感光体。

【請求項3】 該ワックスがエステル基を2つ以上有するワックスである請求項1又は2記載の電子写真感光体。

【請求項4】 該ワックスに不純物として存在する無機元素の各元素当たりの含有量が20ppm以下である請求項1～3のいずれかに記載の電子写真感光体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は電子写真プロセスを用いた複写機、プリンターなどに用いられる機械物性、耐久性の優れた電子写真感光体に関する。

【0002】

【従来の技術】 電子写真方式の複写機、プリンターにおいては、大量の画像を迅速に形成できること、メインテンスに手間がかかるなどが要請されており、これに対応するためには、感光体の高耐刷化が不可欠であるが、現在主流の有機系の感光体には、無機系の感光体に比べて機械的特性が弱く、繰り返し使用すると磨耗しやすい、傷つきやすいという欠点がある。このような欠点を改善するため、種々の検討が行われている。電荷輸送物質の量を減らすと、磨耗量は減少するが、感光特性は劣化する。別の手段として、電荷輸送層のバインダーの分子量を増加すると磨耗量は減少するが、塗布液の粘度が上昇するため、塗布の段階でタレやムラなどの欠陥が生じやすくなる。また最近では無機フィラーや潤滑性粒子を電荷輸送層に分散させる方法が考案されている（特開平5-181299号公報他）が、粒子によって入射光が散乱されるため、感度が大きく劣化したり、塗布液中の分散粒子が放置しておくと沈降するなどの欠点があり、感光特性、塗布性等の特性を損なわずに機械特性を改善させた電子写真感光体は得られていないのが現状である。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は以上のような事情に基づいてなされたもので、その目的は、繰り返し使用において、耐刷性、耐磨耗性、耐傷性、滑り性等の機械的性質が優れ、オゾン等の活性種に対する耐性、露光時の紫外線等の光に対する耐性が優れ、しかも、電気特性、塗布性などの他の特性を損なわない電子写真感光体を提供することである。

【0004】

【課題を解決するための手段】 上記課題に關し鋭意検討を行った結果、感光層の最外層にエステル基を有するワックスを含有させ、かつ、電荷輸送剤としてブタジエン骨格を有する化合物を使用することにより帯電性、感度等の感光特性、塗布性等を損なうことなく、上記機械的性質に優れ、かつ化学的耐性、耐光性を向上できることを見いだし本発明に到達した。すなわち、本発明の要旨は導電性支持体上に少なくとも感光層を形成してなる電子写真感光体において、感光層の最外層にエステル基を有するワックスを含有し、かつ、電荷輸送剤としてブタジエン骨格を有する化合物を使用することを特徴とする電子写真感光体に存する。

【0005】

【発明の実施の形態】 以下に本発明の実施の形態を詳細に説明する。本発明の電子写真感光体は、導電性支持体上に感光層を有する電子写真感光体において、該感光体の最外層が、エステル基を有するワックスを含有することを特徴とした電子写真感光体である。残留電位、感度等の電気物性を改善するために該ワックスに不純物として存在する無機元素の各元素当たりの含有量が20ppm以下であるワックスを用いるのが好ましい。無機元素としては、Ag, Al, Be, Ca, Co, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, P, Pb, Sb, Si, Sn, Ti, V, Zn, Zrが挙げられ、無機元素の検出方法としては、発光分光分析法、蛍光X線法などが挙げられる。無機元素の含有量を減少させるには、ワックスの合成段階での触媒量を減らす等合成法の工夫以外に、再沈法、吸着法、再結晶法、昇華法、カラム精製法、蒸留法、晶析法等の一般に有機合成により用いられる精製法を用いることができる。

【0006】 本発明で用いられるワックスはエステル基を有するものであり、この構造を分子内にもつものであれば良いが、好ましくは、ワックスの原料成分であるカルボン酸或いはアルコールの少なくとも一方の炭素数が12以上、好ましくは炭素数が12以上40以下のワックスである。炭素数が大きいほど、融点は高くなり、機械特性は良好になるが、逆に塗布液中では析出しやすくなるため上記の範囲の炭素数が好ましい。ワックスの感光層中の相溶性を向上させるためにはエステル基を2つ以上有するワックスが好ましい。このようなワックスとしてはジアルコール（またはポリアルコール）とジカルボン酸（またはポリカルボン酸）並びにモノカルボン酸もしくはモノアルコールから縮合反応により得られるエステル基を2つ以上有するワックスが好ましい。さらに好ましくはワックスのDSC測定において40～130℃の範囲に吸熱ピークを有するワックスが良い。ワックスの具体例としてはエステル基を1つ有するものとして、

【0007】

【化1】 $R^1 - COO - R^2$

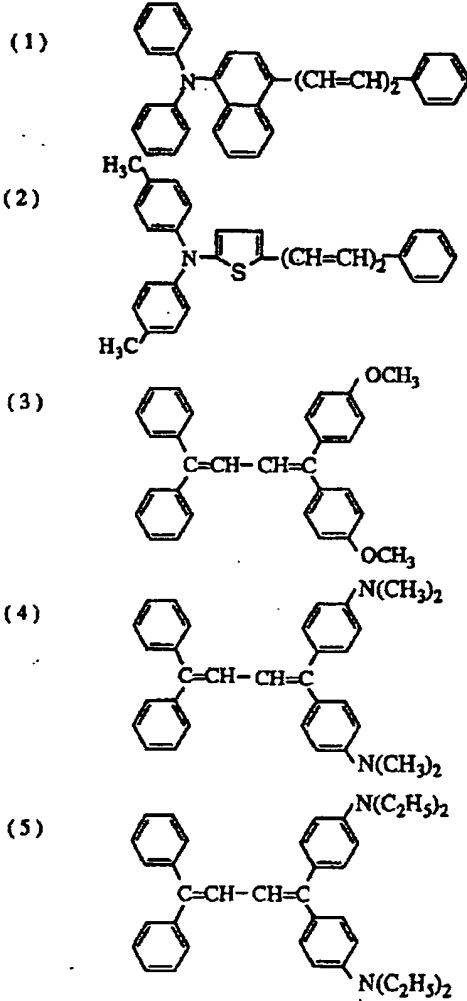
【0008】(式中、R¹ R² は水素数が1以上の炭化水素基を表わす。)

R¹、R² は具体的には脂肪族炭化水素基(直鎖、分岐、飽和、不飽和)、芳香族炭化水素基、脂環式炭化水素基などであり、中でも炭素数11以上40以下の直鎖飽和脂肪族炭化水素基が好ましい。このようなワックスの例としてセチルパルミテート、ステアリルステアレート、ベヘニルベヘニレート、セチルミリステート、パルミチンヘキサデシレート等が使用される。ワックスとしてエステル基を2つ以上持つものとしてはジアルコール(またはポリアルコール)とジカルボン酸(またはポリカルボン酸)並びにモノカルボン酸もしくはモノアルコールから縮合反応により得られる。これらの原料の少なくとも一つは炭素数が12以上40以下のものを用いたワックスが好ましい。ポリアルコールとしてグリセリン、エリトリット、ペントエリトリット等も使用される。例としてはペントエリスリトールステアリン酸テトラエステル、ペントエリスリトールベヘニン酸テトラエステル、ペントエリスリトールベヘニン酸ジエステル、ペントエリスリトールベヘニン酸トリエステル、ネオペンチルグリコールベヘニン酸ジエステル、ノナンジオールとセバシン酸とステアリルアルコールの縮合物、デカンジオールとアゼライン酸とステアリルアルコールの縮合物等が挙げられる。

【0009】ワックスの添加量は、少なすぎると機械特性に効果が無く、多すぎると電気特性を悪化させたり、塗膜の表面が凹凸になる。そこで、添加量は表面層の全固形分重量に対し、0.01%から30%の範囲が好ましく、0.1から10%がより好ましい。ワックスは異なったものを2種類以上用いることも可能である。本発明の表面層を形成する場合は、ワックスを表面層の塗布液に溶解させ、これを塗工手段により塗布し、感光体を形成する。一方、本発明で使用するブタジエン骨格を有する化合物は、通常、ブタジエン骨格の両端に芳香族基を持ち、かつ分子内にヘテロ原子を持つ化合物であり、例えば下記の構造式(1)～(25)で表される化合物が挙げられる。これら電荷輸送剤は、電荷発生剤との組み合わせ、極性等を考慮し1種、または2種以上を組み合わせて用いられる。

【0010】

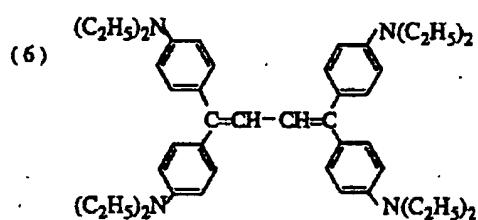
【化2】



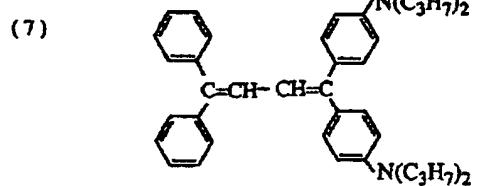
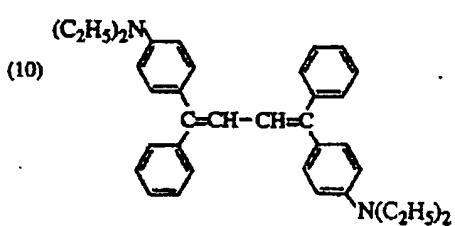
【0011】

【化3】

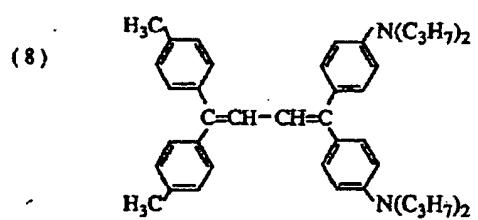
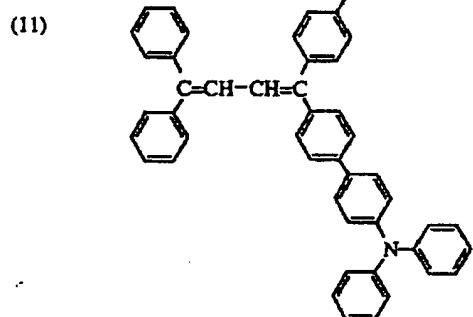
5



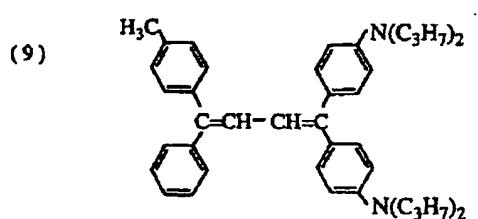
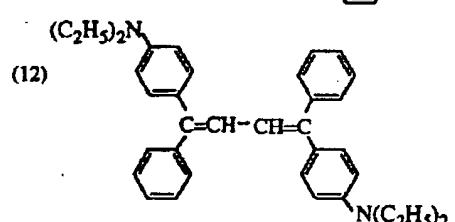
6



10



20



【0012】

【化4】

【0013】

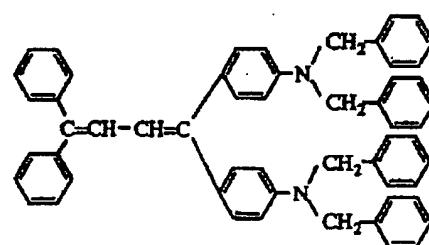
【化5】

30

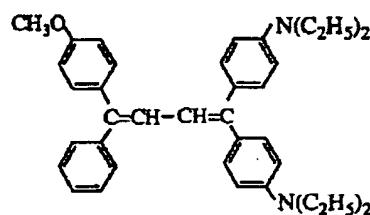
40

50

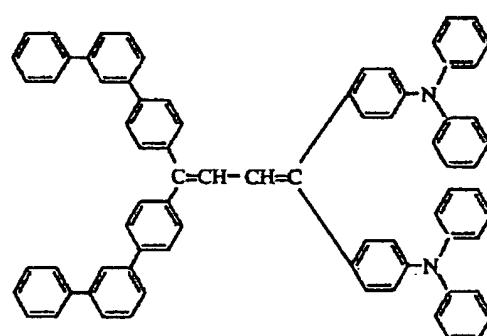
(13)



(14)



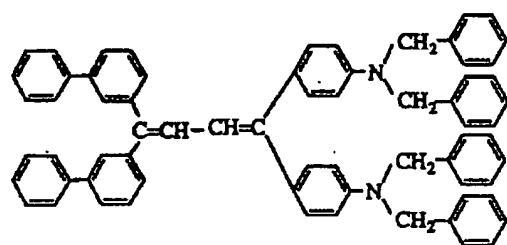
(15)



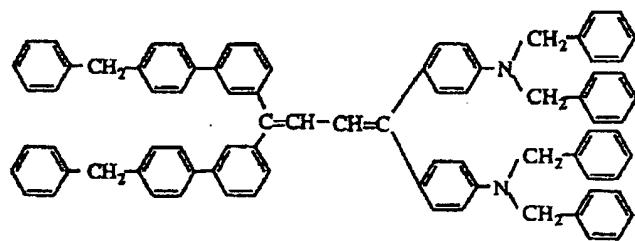
【0014】

【化6】

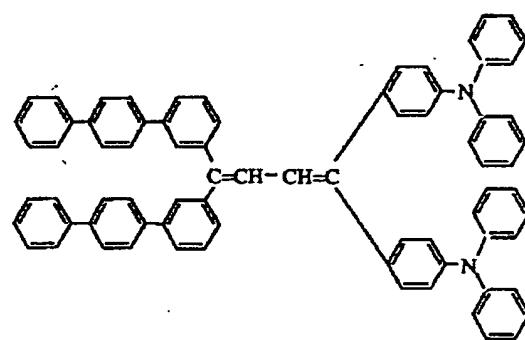
(16)



(17)



(18)

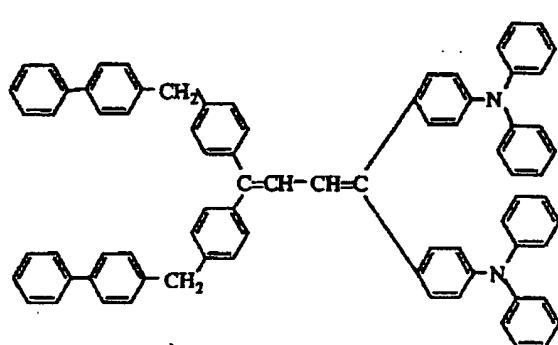


【0015】

【化7】

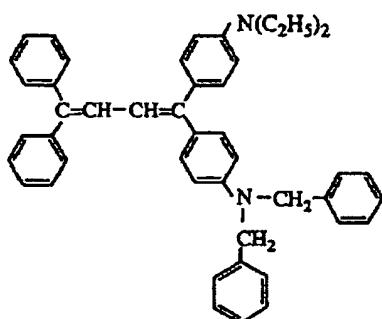
11

(19)

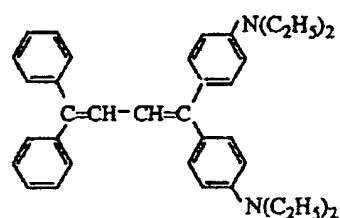


12

(20)

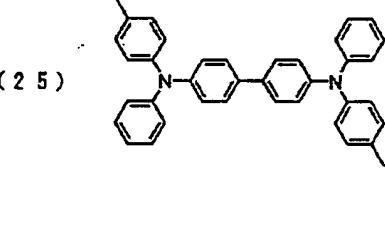
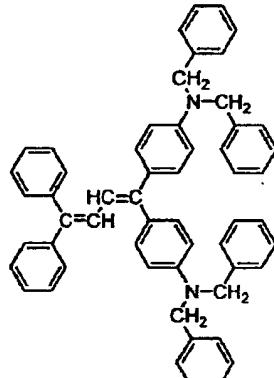
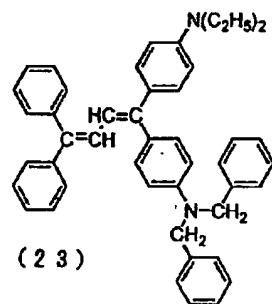
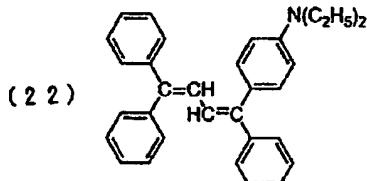


(21)



【0016】

【化8】



【0017】次に本発明に用いられる電子写真感光体の構成を説明する。本感光体の層構成には図1から3に示す既存の有機電子写真感光体として提案されているものが使用できる。本発明の電子写真感光体の表面層としては、電荷発生剤と電荷輸送剤を含有する単層構造(図1)の場合には感光層全体が相当する。感光層が電荷発生剤を含有する電荷発生層上に電荷輸送剤を含有する電荷輸送層を設けた機能分離型積層感光体(図2)の場合には表面層としては電荷輸送層が相当する。また電荷輸送層上に電荷発生層を設けた機能逆転型感光体(図3)の場合には電荷発生層が表面層となる。さらに感光層上に保護層を設ける事も可能であり、この場合は、保護層が表面層に相当する。図4に機能分離型積層感光体に保護層を設けた例を示す。

【0018】感光層は導電性支持体上に積層されるが、導電性支持体は、例えばアルミニウム、ステンレス鋼、銅、ニッケル、亜鉛、インジウム、金、銀等の金属材料あるいは、ポリエステル等のポリマー、紙、ガラス、等の絶縁性基体の表面にアルミニウム、銅、パラジウム、酸化錫、酸化インジウム、導電性高分子等の導電性層を設けたものが挙げられる。導電性支持体の表面は、画質に影響のない範囲で各種の処理を行うことができる。例

えば、表面の酸化処理や薬品処理を行うことができる。電極酸化等により、金属酸化処理した金属ドラム等が該当する。形状はドラム、シート、ベルト、シームレスベルト等の任意の形状を取ることができる。

【0019】感光層に含有される電荷発生剤としては、セレン及びその合金、ヒ素-セレン、硫化カドミウム、酸化亜鉛、硫化カドミウム、硫化亜鉛、硫化アンチモン、CdS-Se等の合金、酸化チタン等の酸化物系半導体、アモルファシリコン等のシリコン系材料、その他の無機光導電物質、フタロシアニン、アゾ色素、キナクリドン、多環キノン、ピリリウム塩、ペリレン、インジゴ、チオインジゴ、アントアントロン、ピラントロン、シアニン等の各種有機顔料、色素が使用できる。中でも無金属フタロシアニン、又は、銅、塩化インジウム、塩化ガリウム、シリコン、錫、オキシチタニウム、亜鉛、バナジウム等の金属、もしくはこれらの金属の酸化物、塩化物、水酸化物の配位したフタロシアニン類、又は、モノアゾ、ビスマゾ、トリスアゾ、もしくは、ポリアゾ類等のアゾ顔料が望ましい。これらの電荷発生剤は、単独で、または2種類以上を組み合わせて用いることができる。

【0020】感光層に含有される電荷発生剤、電荷輸送

剤が膜形成能が乏しい場合にはバインダーポリマーを用いて形成されても良い。この場合、電荷発生層はこれらの物質とバインダーポリマーを溶剤に溶解あるいは分散して得られる塗布液を塗布乾燥して得ることができる。バインダーとしては、例えばブタジエン、スチレン、酢酸ビニル、塩化ビニル、アクリル酸エチル、メタクリル酸エチル、ビニルアルコール、エチルビニルエーテル等のビニル化合物の重合体もしくはこれらの共重合体、ポリビニルアセタール、ポリカーボネート、ポリエチル、ポリアミド、ポリウレタン、セルロースエーテル、フェノキシ樹脂、ケイ素樹脂、エポキシ樹脂等が挙げられる。これらは適当な硬化剤等を用いて熱、光等により架橋させて用いる事もできる。これらのバインダーは単独で、又は2種類以上を組み合わせて用いることができる。

【0021】機能分離型積層感光体の場合、電荷発生層における電荷発生剤とバインダーポリマーの割合は、特に制限はないが、一般には電荷発生剤100重量部に対し、5～500重量部、好ましくは20～300重量部のバインダーポリマーを使用する。電荷発生剤は通常ボールミル、超音波分散器、ペイントシェイカー、アトライター、サンドグラインダ等により適当な分散媒に分散、溶解し、必要に応じてバインダー樹脂を添加して塗布液を調整し、この塗布液をディッピング法、スプレー法、バーコーター法、ブレード法、ロールコーティング法、ワイヤーバー塗工法、ナイフコーティング塗工法、等の塗布法により塗布後、乾燥する。また、電荷発生層は上記電荷発生剤を蒸着、スパッタリング等の気相製膜法で製膜したものであってもよい。電荷発生層の膜厚は、0.01～5μm、好ましくは0.05～2μmになるよう

10

20

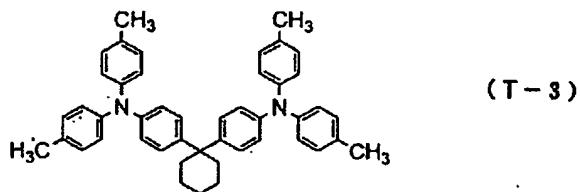
40

50

ルケトン、シクロヘキサン、ベンゼン、トルエン、キシレン、クロロホルム、1,2-ジクロロエタン、1,2-ジクロロプロパン、1,1,2-トリクロロエタン、1,1,1-トリクロロエタン、トリクロロエチレン、テトラクロロエタン、ジクロロメタン、テトラヒドロフラン、ジオキサン、メチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール、酢酸エチル、酢酸ブチル、ジメチルスルホキシド、メチルセルソルブ、等が挙げられる。これらの溶媒は、1種単独で使用してもよく、或いは2種以上を混合溶媒として用いても良い。また、必要に応じて電子吸引性化合物を添加しても良い。

【0024】電子吸引性化合物としては、テトラシアノキノジメタン、ジシアノキノメタン、ジシアノキノビニル基を有する芳香族エチル類等のシアノ化合物；2,4,6-トロリニトロフルオレノン等のニトロ化合物；ペリレン等の縮合多環芳香族化合物；ジフェノキノン誘導体；キノン類；アルデヒド類；ケトン類；エステル類；酸無水物；フタリド類；置換及び無置換サリチル酸の金属錯体；置換及び無置換サリチル酸の金属塩；芳香族カルボン酸の金属錯体；芳香族カルボン酸の金属塩が挙げられる。好ましくは、シアノ化合物、ニトロ化合物、縮合多環芳香族化合物、ジフェノキノン誘導体、置換及び無置換サリチル酸の金属錯体、置換及び無置換サリチル酸の金属塩；芳香族カルボン酸の金属錯体；芳香族カルボン酸の金属塩を用いるのがよい。

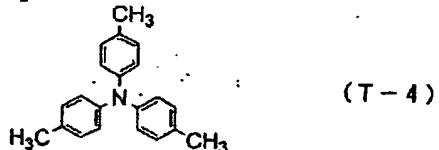
【0025】更に、本発明の電子写真感光体の感光層は成膜性、可撓性、塗布性機械的強度、製膜性、耐久性等を向上させるために周知の可塑剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、レベリング剤を含有していてもよい。このようにして形成される感光体は必要に応じて、下引き層、中間層、透明絶縁層、表面保護層等を有していてもよいことは言うまでもない。下引き層は通常、感光層と導電性支持体の間に使用され（図5）、通常使用される公知のものが使用できる。下引き層としては酸化チタン、酸化アルミニウム、ジルコニア、酸化珪素等の無機微粒子、又はフッ素樹脂の微粒子等の有機微粒子をそのまま積層させたもの、ポリアミド樹脂、フェノール樹脂、メラミン樹脂、カゼイン、ポリウレタン樹脂、エポキシ樹脂、セルロース、ニトロセルロース、ポリビニルアルコール、ポリビニルブチラールなどの樹脂を単独又は2種以上混合して積層したもの、又はこれらの樹脂中に前記の無機又は有機の微粒子を含有させたものが使用することができる。厚さは、通常0.01～50μm、好ましくは0.01～10μmである。感光層と導電性支持体との間に公知のブロッキング層を設けることもできる。本感光体に表面保護層を設ける場合保護層の厚みは0.01～20μmが可能であり、好ましくは0.1～10μmである。保護層には前記のバインダーを用いることができるが、前記の電荷発生剤、電荷輸送剤、添加剤、金属、金属酸化物、などの導電材料を含有しても良い。ワ



【0039】及び、T-4を30部添加した以外は実施例1と同様にして感光体を作成した。

【0040】

【化13】



【0041】この電子写真感光体をP3とする。

比較例4

ワックスの部数を6部にした以外は比較例3と同様にして感光体を作成した。この電子写真感光体をP4とする。

比較例5

ワックスを用いないこと以外は全く比較例3と同様にして感光体を作成した。この電子写真感光体をP5とする

る。

【0042】次に、これらの電子写真感光体を感光体特性測定 [川口電気(株)製モデルEPA8100]に装着して、アルミニウム面への流れ込み電流を $35\ \mu A$ になるように帯電させた後、780 nmの単色光露光、除電を行い、その時の帯電性(V_0)、半減露光量($E_{1/2}$ 、基準電位: $-450\ V$ 、単位 $\mu J/cm^2$)、残留電位(V_r)を測定した。さらに感光層表面の動摩擦係数を以下の方法により求めた。感光層表面にトナーを $0.1\ mg/cm^2$ になるように均一に振りかけたのち、肉厚2 mmのウレタンゴムを1 cm幅に切断したものを感光層表面に対し45度の角度で押し当て、摩擦係数を測定した。荷重は200 g、速度は5 mm/s、ストローク20 mm、繰り返し回数100回の条件で協和界面科学(株)製全自動摩擦磨耗試験機DFPM-Sを用いた。結果を次表に示す。

【0043】

【表1】

	CTM	ワックス	V_0 (-V)	$E_{1/2}$	V_r (-V)	摩擦係数
A 1	T-1	W-1=2	749	0.33	11	0.64
A 2	T-1	W-1=6	825	0.33	12	0.55
A 3	T-2	W-1=2	822	0.34	13	0.50
A 4	T-2	W-1=6	823	0.34	15	0.52
P 1	T-1	なし	768	0.32	11	0.68
P 2	T-2	なし	820	0.32	12	0.64
P 3	T-3/T-4	W-1=2	831	0.36	12	0.62
P 4	T-3/T-4	W-1=6	831	0.37	11	0.62
P 5	T-3/T-4	なし	820	0.35	10	0.61

【0044】

【発明の効果】電気特性、塗布性などの他の感光体特性を損なわずに、滑り性に優れ長期の繰り返し使用において磨耗が少なく、クリーニング性及びキズに対する耐久性に優れた感光体を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】感光層が単層である場合の層構成の説明図。

【図2】機能分離型積層感光体の層構成の説明図。

【図3】機能逆転型積層感光体の層構成の説明図。

【図4】表面保護層を設けた積層感光体の層構成の説明図。

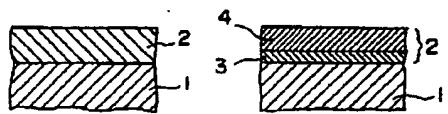
【図5】下引き層を設けた感光体の層構成の説明図。

【図6】実施例で用いたオキシチタニウムフタロシアニンの粉末X線回折パターン。

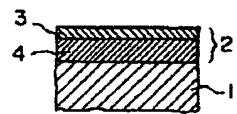
【符号の説明】

- 1 導電性支持体
- 2 感光層
- 3 電荷発生層
- 4 電荷輸送層
- 5 下引き層
- 6 表面保護層

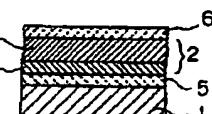
【図1】



【図2】

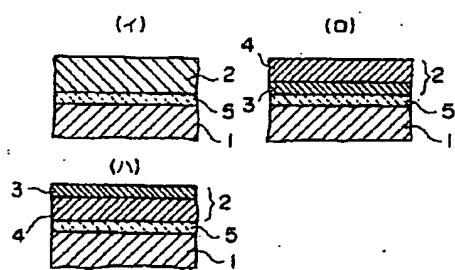


【図3】

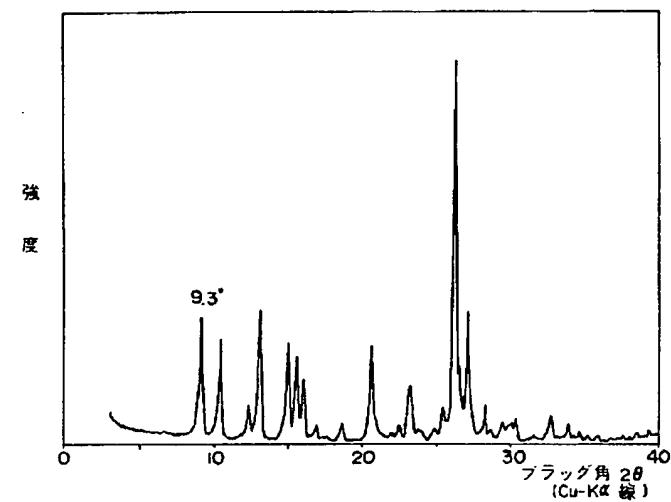


【図4】

【図5】



【図6】



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

BLACK BORDERS

IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES

FADED TEXT OR DRAWING

BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING

SKEWED/SLANTED IMAGES

COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS

GRAY SCALE DOCUMENTS

LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT

REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.